

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-246342
(43)Date of publication of application : 02.10.1989

(51)Int.Cl. C22C 38/00
C21D 6/00
C22C 38/10
H01L 41/20

(21)Application number : 63-073439 (71)Applicant : DAIDO STEEL CO LTD
(22)Date of filing : 29.03.1988 (72)Inventor : YAHAGI SHINICHIROU
SAITO AKIHIKO

(54) SUPERMAGNETOSTRICTIVE MATERIAL AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture the title material having high absolute value of saturated magnetostriction and having excellent mechanical strength by quenching the molten metal of an alloy constituted of transition metals such as Fe, Ni and Co and lanthanoids into the shape of powder having fine crystal grains and converting it into a block by hot pressing treatment, etc.

CONSTITUTION: The molten metal of an alloy expressed by the general formula RT_x (in the formula, R denotes at least one kind of lanthanoids among La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu, T denotes at least one kind among the transition metals such as Fe, Ni and Co and X satisfies $1.0 \leq X \leq 9.0$ by atomic mol number) is quenched at a cooling speed of 103–105° C/sec and is converted into the shape of a thin strip or flake having an extremely fine structure of $\leq 15\mu\text{m}$ crystal grain size. It is ground into the shape of powder having $200\mu\text{m}$ average grain size, and as the starting material, is converted into a block by a hot pressing method or a hot isostatic pressing method, by which the supermagnetostRICTIVE material having extremely high absolute value of the saturated magnetostriction and having high mechanical strength and density for fine crystal grains can be manufactured.

⑫公開特許公報(A) 平1-246342

⑬Int.Cl.⁴C 22 C 38/00
C 21 D 6/00
C 22 C 38/10
H 01 L 41/20

識別記号

303

府内整理番号

S-6813-4K
C-7518-4K

⑭公開 平成1年(1989)10月2日

7342-5F審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑮発明の名称 超磁歪材料とその製造方法

⑯特 願 昭63-73439

⑯出 願 昭63(1988)3月29日

⑰発明者 矢荻慎一郎 愛知県大府市大府町矢戸46-1

⑰発明者 斎藤章彦 愛知県東海市加木屋町南鹿持18 知多寮

⑰出願人 大同特殊鋼株式会社 愛知県名古屋市中区錦1丁目11番18号

⑰代理 人 弁理士 長門侃二

明 系田

フレークを調製することを特徴とする超磁歪材料の製造方法。

1. 発明の名称

超磁歪材料とその製造方法

(3) 前記薄帯若しくはフレークを粉碎したのち得られた粉末に熱間プレス処理または熱間静水圧プレス処理を施してブロック化する請求項2記載の超磁歪材料の製造方法。

2. 特許請求の範囲

(4) 前記薄帯若しくはフレークを用いて、熱間塑性変形加工を施す請求項2または3記載の超磁歪材料の製造方法。

(1) 次式: RT_x (ただし、式中、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの群から選ばれる少なくとも1種のランタニド元素を表わし、TはFe、Co、Niの群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属を表わし、xは原子モル数で $1.0 \leq x \leq 9.0$ の関係を満足する数を表わす)で示される組成から成り、かつ、結晶粒径が $1.5 \mu m$ 以下であることを特徴とする超磁歪材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は超磁歪材料とそれを製造する方法に関する、飽和磁歪の絶対値が大きくかつ機械的強度も優れている新規な超磁歪材料とその製造方法に関する。

(従来の技術)

(2) 次式: RT_x (ただし、式中、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの群から選ばれる少なくとも1種のランタニド元素を表わし、TはFe、Co、Niの群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属を表わし、xは原子モル数で $1.0 \leq x \leq 9.0$ の関係を満足する数を表わす)で示される組成の合金に冷却速度が $10^3 \sim 10^5 ^\circ C/sec$ である溶湯急冷法を適用して前記合金の薄帯若しくは

磁化変化を形状変化に転換できる(その逆も可能な)磁歪材料は、その特性を生かして古くから例えば超音波発振器用の材料として用いられている。そして最近、希土類元素と遷移金属とからな

る材料において巨大な磁歪を示すことが発見され以来、各種技術分野における軽薄短小化動向の進む中で、各種機器の微調整制御を行なう際の材料として新たに脚光を浴びつつある。

ところで、従来から超磁歪材料を製造する方法には、大別して次のような切断法と粉末法が知られている。

前者の方法においては、まず所定組成の磁性合金を溶融したのちその融液を冷却して該合金の単結晶または結晶粒の結晶軸方向が一方向に配向して凝固しているインゴットを調製する。このインゴットは極めて脆い材料であり、熱間加工することもできないので、このインゴットには切断、研磨加工が施されて所定形状の材料が切出されるのである。また、この方法の変形として、前記した磁性合金の融液を例えば石英管を用いて吸上げそのまま石英管内で凝固せしめるという方法も行なわれている。

次に後者の方法においては、前記したインゴットを所定粒径の微粉に粉碎し、得られた微粉を金

型内に充填して予備成形し、ついでこの成形体を所定の条件下で焼結したのちこの焼結体を所定形状に加工することが行なわれている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、前者の方法の場合、合金融液を凝固するときに、成長してくる結晶粒の結晶軸方向を一方向に配向せしめることが必要となるため、その凝固速度は小さく設定することが必要になる。すなわち、この方法の場合はインゴット調製時の生産性が低くなり工業的のメリットは少ない。

また、インゴットの切断、研磨加工時には、不可避的に多量の切断、研磨ロスが発生してしまう。しかも特性が均一な材料を切出すためには高度な熟練を必要にするという問題もある。

更に、石英管等で合金融液を吸上げる方法の場合は、太物形状の材料や複雑形状の材料を製造することができないという制約がある。

後者の粉末法の場合、合金内には一般に希土類元素が含有されているので、微粉の取扱い過程で雰囲気中に酸素が混入すると、希土類元素の酸化

が急速に進んで微粉が発火したり、更には爆発するという事態を招くことがある。それゆえ、その防止のためには防爆設備等他の付帯設備が不可欠となる。

また、この方法で得られた焼結体は、その密度が理論密度に対し95%程度であって、その内部には空隙が残存している。それゆえ、その機械的強度も小さく脆性であり使用中の破損事故を招くことが多い。また、空隙を有するため、耐酸化性も低く、時として発錆することがある。

ところで、最近、飽和磁歪の絶対値の大きい磁歪材料の開発が進められているが、その材料の1つとして組成が次式： $R'T'x'$ （式中、 R' はSm、Tb、Dy等のランタニド元素、 T' はFe、Co、Niの遷移金属、 x' は原子モル数で通常2付近の数値である）で示される金属間化合物が注目されている。

この化合物のうち、 $SmFe_2$ はその飽和磁歪の絶対値（ $| \lambda_s |$ ）が 1000×10^{-6} （測定条件：測定温度は室温、印加磁界は10KOe）と大きく、超磁歪材料としての価値が高い。

この材料はたしかに $| \lambda_s |$ は大きいが、しかし、その結晶粒の大きさはその粒径が通常数 $100 \mu m$ 程度と大きいので、この $SmFe_2$ から製造された磁歪材料においては、粒界蓄積歪みが大きく、破壊応力は小さく、その機械的強度が小さいという問題がある。

これは、インゴットの調製時に一方向性凝固処理が施されるため、上記したように、その結晶粒径が粗大になるためであるといえる。

本発明は、上記したような従来の材料に関する問題を解決し、結晶粒が微細であり、それゆえ機械的強度が優れている新規な組織構造を有する超磁歪材料とその製造方法の提供を目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、原料として、後述する組成でしかも結晶粒径の小さい合金粉末を用い、これを後述する方法で熱間プレスまたは熱間静水圧プレスした材料は、 $| \lambda_s |$ が高く、しかも機械的強度が優れているとの事実を見出し、本発明の超磁歪

材料とその製造方法を開発するに到った。

すなわち、本発明の超磁歪材料は、次式： $R\text{Tx}$ （ただし、式中、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの群から選ばれる少なくとも1種のランタニド元素を表わし、TはFe、Co、Niの群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属を表わし、xは原子モル数で $1.0 \leq x \leq 9.0$ の関係を満足する数を表わす）で示される組成から成り、かつ、結晶粒径が $1.5 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とし、その製造方法は、前記組成の合金に冷却速度が $10^3 \sim 10^5 \text{ }^{\circ}\text{C/sec}$ である溶湯急冷法を適用して前記合金の薄帯若しくはフレークを調製することを特徴とする。そして好ましくは、前記薄帯若しくはフレークを粉碎したのち得られた粉末に熱間プレス処理または熱間静水圧プレス処理を施してプロック化し、更には前記薄帯若しくはフレークを用いて熱間塑性変形加工を施すのである。

まず本発明の超磁歪材料は上記 $R\text{Tx}$ で示される金属間化合物から構成されているが、その場合、

得られた薄帯若しくはフレークにおける合金の結晶粒は粗大化して、その結晶粒径が $1.5 \mu\text{m}$ より大きくなってしまい、また $10^3 \text{ }^{\circ}\text{C/sec}$ より大きい冷却速度の場合は、得られた薄帯若しくはフレークは一部非晶質となるので焼なましを行なうことが必要となるからである。なお、この工程は、Arのような不活性ガス雰囲気中または真空中で行なわれる。

更に上記工程に統けて、上記のようにして得られた薄帯若しくはフレークを粉碎して所定粒径の粉末にてもよい。この場合の粉碎処理は、不活性ガス雰囲気中または真空中において、粉碎機等からの外部汚染を防止しつつ、得られる粉末の平均粒径が約 $2.00 \mu\text{m}$ となるように行なわれる。なお、この粉碎処理に先立ち、薄帯若しくはフレークをそれらの結晶化温度末端の所定の温度で焼純して薄帯若しくはフレークの調製時に蓄積された歪みを除去してもよい。

また、上記の粉碎処理で得られた粉末に熱間プレス（HP）処理若しくは熱間静水圧プレス（H

SP）処理：Tの原子モル数（x）が1.0未満の場合、および9.0より大きい場合は磁歪が極端に小さくなつて目的が達成されない。xの好ましい範囲は $1.5 \sim 2.5$ である。とくに好ましい組成としては、例えば、 $\text{SmFe}_{1.5}$ をあげることができる。

更にこの材料において、上記金属間化合物の結晶粒径は $1.5 \mu\text{m}$ 以下の範囲内に設定される。ここでいう結晶粒径とは、JIS G-0552で規定する方法で測定した値をいう。 $1.5 \mu\text{m}$ より大きい場合は得られた材料の機械的強度が低下し、用途に応じた所定形状への加工時にワレ、カケ等が発生して不都合だからである。

本発明の超磁歪材料は次のようにして製造することができる。

すなわち、上記した組成の合金に溶湯急冷法を適用して該合金の薄帯若しくはフレークを調製する。

この場合の溶湯急冷法において、合金融液の冷却速度は $10^3 \sim 10^5 \text{ }^{\circ}\text{C/sec}$ の範囲内に設定される。冷却速度が $10^3 \text{ }^{\circ}\text{C/sec}$ より小さい場合は、

HP）処理を施してプロック化してもよい。

このとき、粉末にHP処理を施す場合は、この粉末に予め次のような予備成形を施すことが好ましい。すなわち、真空または不活性ガス雰囲気において、上記した粉末にステアリン酸亜鉛のようなバインダを適量（例えば0.5重量%程度）添加して成る混合粉を所定形状の型内に充填し、常温下、 $2 \sim 10 \text{ ton/cm}^2$ のプレス圧で成形するのである。

HP処理時の条件は、得られるプロック状の超磁歪材料が目的とする組成、密度、機械的強度等の関係から適宜選定されるが、通常プレス時の温度は $500 \sim 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $600 \sim 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、プレス圧は $0.5 \sim 5 \text{ ton/cm}^2$ 、好ましくは約 2 ton/cm^2 に設定される。

つぎにHIP処理を施す場合は、上記した粉末を炭素鋼、オーステナイト系ステンレス鋼（例えばSUS 304）のような缶体容器に充填したのち全体を密封し、この缶体容器に圧力媒体中で静水圧を印加して高密度化すればよい。このときに適用される温度は $500 \sim 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、圧力は約 2000

気圧であることが好ましい。

なお、上記したHP処理、HIP処理によって、結晶軸方向が適正に配向しておりまた機械的強度も大きいブロック状の超磁歪材料が得られるが、一度配向度を高めてその $|\lambda_s|$ を大たらしめるためには、更に後述の熱間塑性変形加工を施すことが好ましい。

すなわち、HP処理、HIP処理によって得られたブロック素材に熱間押出成形、熱間静水圧加工を施したり、または熱間アップセット加工を施せばよい。また溶湯急冷法で製造した粉末を直接熱間塑性変形を生じしめるような加工（例えば熱間押出し成形、熱間静水圧加工、熱間アップセット加工）などを施してもよい。このときの適用温度は通常500～900°Cであり、適用圧は約10ton/cm²、また加工率は50%以上であることが好ましい。（発明の実施例）

実施例1～3

表示した組成の合金を高周波誘導炉で溶融し、得られた融液を高速回転する鋼ロール上に噴射し

測定用の試片を切出し、室温、外部磁界10kOeの条件下において $|\lambda_s|$ を測定した。

機械的強度：上記した試片につき曲げ強度を測定した。あわせて、上記試片の切出し時における切出し面のカケの有無を観察し定性的にも強度を判定した。

密度（%）：上記試片につきX線でその真密度を算出し、各試片の理論密度に対する百分率で示した。

以上の結果を一括して表に示した。

実施例4、5

表示組成の合金に溶湯急冷法を適用してフレークを調製し、このフレークを実施例1～3と同様にして粉碎し、平均粒径150μmの粉末を得た。なお、溶湯急冷法の適用時における冷却速度は表のとおりである。

ついで粉末を直径50mm深さ30mmの炭素鋼製缶体に充填し、缶体に蓋をし密封した。ついで、この缶体を圧力媒体がA₁であるHIP装置にセットし、温度700°C、圧力2ton/cm²でプレスし

てフレークを調製した。融液の冷却速度を表に示した。

得られたフレークをA₁、雰囲気中で粉碎し、平均粒径150μmの粉末とした。

ついでこの粉末に0.5重量%量のステアリン酸亜鉛を混合して直径30mmの型内に充填し、8ton/cm²の圧で予備成形して直径30mm高さ10mmのペレットにした。

このペレットを直径32mmの金型内に静置し、真空中、温度850°C、圧2ton/cm²の条件でHP処理に付し、直径32mm厚み7mmのペレットを得た。

得られたペレットにつき下記仕様で各種特性を測定した。

結晶粒径（μm）：各試片の切出し面を鏡面研磨したのち、その面を顕微鏡（倍率400）で観察した。

飽和磁歪（ $|\lambda_s|$ ）：ペレットを水冷エメリーダイヤモンドカッター等の刃を用いて切断加工をして、縦5mm横5mm長さ30mmの飽和磁歪

た。

得られたブロックにつき、実施例1～3の場合と同様にして、結晶粒径、飽和磁歪、機械的強度、密度を測定しその結果を表に示した。

実施例6、7

実施例1のペレットに温度700°C、押し出し比7.0（S₀/S、ただし、S₀：初期試験片の断面積、S：加工後試験片の断面積）の条件で加工を施した。得られた材料を実施例5とした。

合金組成が $Tb_{0.2}Dy_{0.1}Fe_{1.0}Co_{0.1}Ni_{0.1}$ であったことを除いては実施例3と同様の方法でペレットを調製し、ついでこのペレットに温度670°C、圧力1.5ton/cm²の条件で熱間アップセット加工を施した。得られた試料を実施例6とした。

これらの試料についても実施例1～3と同様の方法で各特性を測定し、その結果を表に示した。

比較例1

組成：S₀Fe₂の合金を調製し、冷却速度約200°C/hrで徐冷してインゴットを調製した。このインゴットから実施例1～3と同一形状の試片を切出

し、同様の方法で各特性を測定した。その結果を表に示した。

比較例 2

比較例 1 の合金融液を直徑 5.0 mm の石英管で吸上げたのち冷却し、直徑 5.0 mm 長さ 2.0 mm の棒体を製造した。この特性を表に示した。

比較例 3

冷却用銅板の上に黒鉛るつぼを置き、この中に比較例 1 の合金融液を注入し、るつぼ外周に配設した上下方向に可動な高周波誘導加熱コイルを下から上に移動せしめて、冷却速度が 100 °C/hr とし、一方向冷却の棒体を製造した。この特性を表に示した。

(以下余白)

	組成 (原子モル数)							冷却速度 (°C/sec)	結晶粒径 (μm)	飽和磁歪 (λ _s : ×10 ⁻⁶)	密度 (%)	機械的強度 試片製作時の のワレ、カケ の有無						
	R				T													
	Sm	Tb	Dy	Ho	Fe	Co	Ni											
実施例 1	1.0	—	—	—	2.0	—	—	10 ⁵	0.5	1300	100.0	無	〃					
実施例 2	—	1.0	—	—	2.0	—	—	10 ⁵	1.2	1500	100.0	〃	〃					
実施例 3	—	0.3	0.7	—	1.9	0.1	—	10 ⁵	2.0	1400	99.5	〃	〃					
実施例 4	—	—	—	1.0	2.6	0.1	0.2	10 ⁵	0.3	60	99.8	〃	〃					
実施例 5	—	—	1.0	—	8.2	0.1	—	10 ⁵	0.7	55	100.0	〃	〃					
実施例 6	1.0	—	—	—	2.0	—	—	10 ⁵	4.3	1500	99.7	〃	〃					
実施例 7	—	0.3	0.7	—	1.8	0.1	0.1	10 ⁵	7.0	1000	100.0	〃	〃					
比較例 1	1.0	—	—	—	2.0	—	—	200	2500	1000	100	有	〃					
比較例 2	1.0	—	—	—	2.0	—	—	300	1000	800	100	〃	〃					
比較例 3	1.0	—	—	—	2.0	—	—	100	28000	1200	100	〃	〃					

(発明の効果)

以上の説明で明らかのように、本発明の超磁歪材料は、その構成が、次式： RTx （ただし、式中、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの群から選ばれる少なくとも1種のランタニド元素を表わし、TはFe、Co、Niの群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属を表し、xは原子モル数で $1.0 \leq x \leq 9.0$ の関係を満足する数を表わす）で示される組成から成り、かつ、結晶粒径が $1.5 \mu m$ 以下であることを特徴とし、また、その製造方法は、前記した組成の合金に冷却速度が $10^3 \sim 10^5 ^\circ C/sec$ である溶湯急冷却法を適用して前記合金の薄帯若しくはフレークを調製することを特徴とし、更には、前記薄帯若しくはフレークを粉碎したのち得られた粉末に熱間プレス処理または、熱間静水圧プレス処理を施してブロック化することを特徴としたので、この材料は、その飽和磁歪の絶対値が従来材料に比べて非常に大きくなり、同時に高密度であるためその機械的強度が大きく種々の形状に加工することがで

きるようになる。とくに、熱間塑性変形加工を施したものは、結晶配向度が高くかつ飽和磁歪の絶対値が高く超磁歪材料として望ましいものである。

不発明の超磁歪材料は、例えば、コンピュータの端末ハンマプリント用、カメラのオートフォーカスの微調整用、VTR、CDのトラッキングの位置制御用、ロボットの機能部材、更にはイオントンネル顕微鏡の焦点微調整用など磁気変化と形状（寸法）変化の微調整を必要とする分野に使用することができその工業的価値は極めて大である。

出願人 大同特殊鋼株式会社

代理人 弁理士 長門侃二